WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C08G 18/36		A1	(11) Internationale Veröffentlichungs		snummer: WO 97/21748	
			(43)) Internationales Veröffentlichungsdatum:	19. Juni 1997 (19.06,97)	
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP	96/0533	17	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US	S, europäisches Patent (AT, BE,	

195 46 116.9

(22) Internationales Anmeldedatum: 2. December 1996 (02.12.96)

(30) Prioritätsdaten:

11. December 1995 (11.12.95) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRÜTZMACHER, Roland [DE/DE]; Zur Krakau 12, D-42489 Wülfrath (DE). HEI-DBREDER, Andreas [DE/DE]; Urdenbacher Dorfstrasse 9, D-40593 Düsseldorf (DE). BEUER, Bernd [DE/DE]; An der Dorfstrasse 4, D-40789 Monheim (DE). DÖBRICH, Peter [DE/DE]; Schützenstrasse 9, D-40211 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

(54) Title: LONG-TERM HYDROLYSIS-STABLE POLYURETHANES CONTAINING ESTER GROUPS

(54) Bezeichnung: ESTERGRUPPENHALTIGE, LANGZEITHYDROLYSESTABILE POLYURETHANE

(57) Abstract

The invention relates to long-term hydrolysis-constant polyurethanes which contain ester groups and can be obtained by reacting ring opening products of epoxidized fatty acid esters obtained from fatty acids and/or mixtures of fatty acids with 16 to 20 C-atoms and monofunctional alcohols with 1 to 8 C-atoms with at least trifunctional alcohols with corresponding polyisocyanates. The proportion of bi-unsaturated or poly-unsaturated fatty acids is in total at least approximately 40 % by weight and the proportion of mono-unsaturated fatty acids is on average less than 35 % by weight.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung beschreibt langzeithydrolysestabile, estergruppenhaltige Polyurethane, die durch Umsetzung Ringöffnungsprodukten epoxidierter Fettsäureester, erhältlich aus Fettsäuren und/oder Fettsäuregemischen mit 16 bis 20 C-Atomen und monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, wobei der Anteil zwei oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren insgesamt mindestens etwa 40 Gew.-% und der Anteil einfach ungesättigter Fettsäuren durchschnittlich weniger als 35 Gew.-% beträgt, mit mindestens trifunktionellen Alkoholen mit entsprechenden Polyisocyanaten erhältlich sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	(E	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	(T	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumanica
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	ΚZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	니	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TΩ	Tschad
CS	Tschechoslowskei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LY	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vletnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

"Estergruppenhaltige, langzeithydrolysestabile Polyurethane"

Gebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Ringöffnungsprodukten epoxidierter Fettsäureester, erhältlich aus Fettsäuren und/oder Fettsäuregemischen mit 16 bis 20 C-Atomen und monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, wobei der Anteil zwei oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren insgesamt mindestens etwa 40 Gew.-% und der Anteil einfach ungesättigter Fettsäuren durchschnittlich weniger als 35 Gew.-% beträgt, mit mindestens trifunktionellen Alkoholen, zur Herstellung von Polyurethanen. Die Werkstoffe lassen sich als Schäume, Gießharze und/oder Beschichtungen zur Herstellung von Formkörpern, Überzügen sowie Verbundwerkstoffen und dergleichen einsetzen.

Stand der Technik

Polyesterpolyole eignen sich hervorragend zur Herstellung von Polyurethanen. Die bislang benutzten Polyetherpolyole führten zwar bei richtiger Verarbeitung zu Polyurethanen mit befriedigenden Materialeigenschaften, die hohe Polarität der Polyethergruppen führte jedoch

- 2 -

schon beim Ansetzen zu einer starken Wasseraufnahme der Polyolkomponente, was blasige, schaumige Werkstoffe zur Folge hatte. Aus diesem Grund erlaubte es die Hydrophilie der Polyetherpolyole nicht, auf feuchten oder wasserhaltigen Untergründen zu arbeiten.

Eine deutliche Reduzierung dieser Phänomene brachte die Verwendung Polyesterpolyolen als Polyolkomponente zur Herstellung von Polyurethanwerkstoffen. Dem Fachmann sind jedoch die Probleme bekannt, die die Esterbindung bezüglich der Hydrolysestabilität der daraus hergestellten Werkstoffe mit sich bringt. Durch die mit der Hydrolyse verbundene Freisetzung von Carboxylgruppen und die dadurch verursachte Änderung der Polarität, nimmt der Werkstoff in wäßriger Umgebung Wasser auf, was zur Erweichung und gegebenenfalls zur vollständigen Zerstörung des Werkstoffs führt. Bisher konnten estergruppenhaltige Polyurethanwerkstoffe weitgehend hydrophob eingestellt werden, so daß zumindest die Blasenbildung bei der Verarbeitung und die kurzzeitige Hydrolyse unter wäßrigen Bedingungen minimiert wurde. Nichtsdestotrotz ließ die Hydrolysestabilität über Zeiträume von mehreren Monaten in all diesen Fällen zu wünschen übrig. Die kontinuierliche Freisetzung von Säuregruppen durch die Esterspaltung führte zu erhöhter Wasseraufnahme, zur Erweichung und schließlich zum Verlust der erwünschten Eigenschaften des Werkstoffs. Insbesondere bei den Gießharzen, die beispielsweise als Kabelvergußmassen zur Stabilisierung und Isolierung stromführender Teile eingesetzt werden, ist solch ein Langzeitverhalten insbesondere bei der Anwendung in feuchter oder nasser Umgebung auf Dauer problematisch. Ähnliche Probleme selbstverständlich bei allen weiteren Anwendungsgebieten von Polyurethanwerkstoffen, wie Schäumen oder Beschichtungen, wo es auf Langzeitstabilität der Werkstoffe in Umgebungen ankommt, die eine Hydrolyse begünstigen. Zwar läßt sich durch Erhöhung der Vernetzungsdichte im Polyurethan die Zerstörung des Werkstoffs verlangsamen, die Hydrolyse schreitet jedoch trotzdem weiter fort und führt zu einem Funktionsverlust. In diesem Zusammenhang muß selbstverständlich auch die unter Umständen drastische Veränderung in den Materialeigenschaften berücksichtigt werden, die mit einer höheren Vernetzungsdichte einhergeht. Insbesondere die Glasübergangstemperatur wird durch die

zusätzlich eingeschränkte Beweglichkeit der Molekülsegmente eingeengt, so daß in der Regel mit zunehmender Vernetzungsdichte der Werkstoff hart und spröde wird und damit eine zum Teil durchaus erwünschte Elastizität, beispielsweise um mit Temperaturänderungen verbundene Dichteschwankungen auszugleichen, verliert.

Gießharze sind bekanntlich flüssige oder durch mäßige Erwärmung verflüssigbare synthetische Harze, die in offene Formen gegossen werden und dort erhärten. Zu den Gießharzen zählen auch Isocyanat-Gießharze. Darunter werden nach DIN 55958 Kunstharze verstanden, die auf aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Isocyanaten basieren und noch freie Isocyanat-Endgruppen enthalten. Ihre Aushärtung kann unter verschiedenen Bedingungen erfolgen. So besteht z.B. ein einkomponentiges Gießharz aus einem Polyurethanprepolymeren mit endständigen freien oder blockierten Isocyanat-Gruppen, die bei Feuchtigkeitseinwirkung aushärten, wobei eine Erwärmung erfolgen kann, um z.B. die Reaktion zu beschleunigen oder die Festigkeit zu erhöhen. Ein zweikomponentiges Gießharz basiert z.B. auf Polyhydroxyverbindungen auf Basis von verzweigten Polyestern oder Polyethern als erste Komponente und auf Polyisocyanat als zweite Komponente. Nach dem Mischen beider Komponenten härten sie bei Raum- temperatur oder leicht erhöhter Temperatur aus.

Isocyanat-Gießharzen, Es bestand daher der Bedarf nach Schäumen bzw. Beschichtungsmassen zur Herstellung von Formkörpern, Beschichtungen, Schäumen, Überzügen und/oder Verbundwerkstoffen, welche einerseits bei der Herstellung gegenüber Feuchtigkeit und Chemikalien unempfindlich sind, so daß beim Aushärten eine Blasenbildung vermieden wird, aber andererseits beim Langzeitgebrauch der ausgehärteten Werkstoffe über einen sehr langen Zeitraum Hydrolysestabilität zeigen. Zusätzlich sollen die Werkstoffe trotz der höheren Stabilität noch eine ausreichende Flexibilität besitzen und damit Glasübergangstemperaturen, die denen der bislang eingesetzten Polyurethane entspricht. Diese technische Aufgabenstellung wird von den aus dem Stand der Technik bekannten Polyolen bislang nur unbefriedigend gelöst.

- 4 -

So beschreibt die DE-A1-43 08 097 die Herstellung von Isocyanat-Gießharzen aus Polyolen mit mehr als 10 C-Atomen und mit 2 oder mehr Hydroxylgruppen. Zur Herstellung der Polyole werden epoxidierte Fette und Öle, bzw. deren Ester mit monofunktionellen Alkoholen, mit polyfunktionellen Alkoholen ringeöffnet. Die Druckschrift erwähnt die Tatsache, daß solche Isocyanat-Gießharze unempfindlich gegen Hydrolyse und vorteilhaft in bezug auf die Blasenbildung bei der Verarbeitung sind. Die Druckschrift gibt jedoch keinen Hinweis darauf, daß bei einer bestimmten Auswahl an Polyolen ein nahezu ideales Hydrolyseverhalten erreicht werden kann, bei dem die Wasseraufnahme nach relativ kurzer Zeit mit dem Erreichen eines Maximalwerts völlig abbricht und der Probekörper ein konstantes Gewicht beibehält.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Verwendung von Ringöffnungsprodukten epoxidierter Fettsäureester oder deren Gemischen mit einem Gehalt an zwei oder mehrfach ungesättigten Fettsäureestern mit 16 bis 20 C-Atomen von insgesamt mindestens 40 Gew.-% und monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, mit mindestens trifunktionellen Alkoholen als Polyole zur Herstellung von Polyurethanen zu Werkstoffen führt, die eine ausgezeichnete Langzeithydrolysestabilität aufweisen, und deren Wasseraufnahme pro Zeiteinheit nach einer Initialphase vernachlässigbar klein wird.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung von Ringöffnungsprodukten epoxidierter Fettsäureester, erhältlich aus Fettsäuren und/oder Fettsäuregemischen mit 16 bis 20 C-Atomen und monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, wobei der Anteil zwei oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren insgesamt mindestens etwa 40 Gew.-% und der Anteil einfach ungesättigter Fettsäuren durchschnittlich weniger als 35 Gew.-% beträgt, mit mindestens trifunktionellen Alkoholen, zur Herstellung von Polyurethanen.

Bevorzugt werden Fettsäuregemische verwendet, deren Anteil an zwei- oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren insgesamt etwa 40 bis 85, insbesondere etwa 50 bis 76 Gew.-% beträgt. Besonders gute Ergebnisse erhält man bei der Verwendung von Fettsäure-gemischen, in denen dieser Anteil etwa 50 bis 68 Gew.-% beträgt.

Zur Darstellung erfindungsgemäß geeigneter Polyole können die epoxidierten Fettsäureester der vollständigen Ringöffnung mit mehrfunktionellen Alkoholen oder auch der teilweisen Ringöffnung unterzogen werden. Bei der teilweisen Ringöffnung entstehen modifizierte Fettsäureester mit Epoxid- und Hydroxyl- sowie Ethergruppen. Die Herstellung derartiger Produkte am Beispiel der Triglyceride ist Gegenstand der deutschen Patentanmeldung DE 32 46 612. Danach werden Triglyceride eines wenigstens anteils-weise olefinisch ungesättigte Fettsäuren enthaltenden Fettsäuregemisches mit ein- oder mehrwertigen Herstellung Alkoholen Gegenwart von Katalysatoren zur Triglyceridreaktionsprodukten der partiellen Ringöffnung unterworfen, indem die Reaktion durch Zerstören oder Entfernen des Katalysators und/oder des Alkoholreaktanden nach einem Umsatz von 20 bis 80 Mol-%, bezogen auf Epoxidgruppen, abgebrochen wird.

Eine besonders wichtige Klasse erfindungsgemäß geeigneter Polyole für Zweikomponenten-Gießharze sind Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern monofunktioneller C_1 - bis C_8 -Alkohole, insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkohole, also z.B. von epoxidierten Fettsäuremethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylestern.

Zur Ringöffnung werden in der Regel Alkohole mit einer Funktionalität von 3 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6 eingesetzt, insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit oder Sorbit sowie Gemische dieser Alkohole. Die Herstellung derartiger Produkte kann nach bekannten Epoxidations- und Ringöffnungsverfahren erfolgen. Bevorzugt sind Ringöffnungsprodukte, bei denen ein Verhältnis zwischen epoxidierten Fettsäureestern und dem zur Umsetzung verwendeten Alkohol von 1:0,1 bis 1:10, insbesondere von 1:0,5

bis 1:4 angewandt worden ist. In Analogie zu den Öffnungsprodukten epoxidierter Fettalkohole sind auch hier 1:1 oder 1:2-Addukte herstellbar. In der Regel sind die als Umsetzungsprodukte von epoxidierten Fettsäuremethylestern mit aliphatischen C3- bis C8-Alkoholen der Funktionalität 3 bis 6 erhältlichen Polyole erfindungsgemäß bevorzugt.

Unter Fettsäuren werden Carbonsäuren mit nahezu ausschließlich unverzweigten Kohlenstoffketten verstanden, insbesondere mit im Mittel mehr als 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen. Erfindungsgemäß werden vorteilhafterweise solche Fettsäuren oder Fettsäuregemische eingesetzt, die zwei- oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren, z.B. Linol- und Linolensäure, in den eingangs geforderten Mengen enthalten. Sie können vorteilhafterweise aus Fetten und Ölen natürlichen Ursprungs erhalten werden, wie z.B. aus Lein-, Tran-, Sonnenblumen-, Mais-, Tall-, Hanf-, Perilla-, Mohn-, Saflor-, Walnußund Sojabohnen-Öl.

Üblicherweise werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane keine reinen, durch destillative Fraktionierung oder ähnliche, gleichwertige Reinigungsverfahren aufbereitete Fettsäurederivate eingesetzt, sondern diejenigen Derivate, die aus der Umsetzung geeigneter Fettsäureschnitte, wie sie insbesondere bei der geeigneten Umsetzung natürlich vorkommender Fette und Öle gewonnen werden. So ist es im erfindungsgemäßen Sinne durchaus zweckmäßig, die genannten Fette und Öle zunächst mit den geeigneten monofunktionellen Alkoholen umzuestern, die entsprechend entstehenden Alkylester zu epoxidieren und anschließend mit mindestens trifunktionellen Alkoholen einer Ringöffnung zu unterwerfen.

Es ist daher im erfindungsgemäßen Sinne bevorzugt, die epoxidierten Umesterungsprodukte von Sojaöl, Leinöl, Baumwollsaatöl und Sonnenblumenöl mit monofunktionellen Alkoholen, einer solchen Ringöffnung zu unterziehen.

Alle bisher erwähnten, als Polyole verwendbaren Alkoholgemische können weiterhin noch einer Kettenverlängerungsreaktion unterzogen werden. Zu diesem Zweck werden sie unter an sich bekannten Bedingungen mit C₂- bis C₄-Epoxiden umgesetzt. Bevorzugt ist hier die Umsetzung mit Ethylenoxid. Die Alkoholgemische können pro Mol OH-Gruppen mit 1 bis 40 Mol Ethylenoxid umgesetzt werden. Bevorzugt ist die Umsetzung mit 5 bis 20 Mol und insbesondere mit 10 bis 15 Mol Ethylenoxid. Außer mit Ethylenoxid kann auch mit Propylenoxid umgesetzt werden, wobei pro Mol OH-Gruppe bis zu 40 Mol, vorzugsweise jedoch 5 bis 20 Mol Propylenoxid eingesetzt werden. Weiterhin kann mit anderen kurzkettigen Epoxiden, etwa mit Glycidol, umgesetzt werden. Schließlich ist Butenoxid ein geeignetes Umsetzungsmittel. Die Umsetzung mit Ethylenoxid und/oder mit Glycidol führt zu einer Hydrophilierung der Härter, was für manchen Einsatzzweck gewünscht wird.

Die Isocyanat-Komponente der erfindungsgemäßen Gießharze ist eine Isocyanatverbindung der Funktionalität 2 bis 4. Geeignet sind hier sowohl aromatische als auch aliphatische, monocyclische wie polycylische, mehrfunktionelle Isocyanat-verbindungen. So kann nach einer ersten Ausführungsform als aromatische Iso-cyanatverbindung Toluylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat eingesetzt werden. Besonders geeignet ist technisches Diphenylmethandiisocyanat mit einem Gehalt an höherfunktionellen Diisocyanaten und einer Funktionalität an Isocyanatgruppen größer als 2. Ein weiteres geeignetes aromatisches Diisocyanat ist Xylylendiisocyanat. Darüber hinaus kann eine Vielzahl aliphatischer Isocyanate der Funktionalität 2 und höher eingesetzt werden. Beispiele sind hier tris(6-Isocyanatohexyl)isocyanurat und Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat als cyclische aliphatische Diisocyanate. Weitere Beispiele sind aliphatische, geradkettige Diisocyanate, wie sie durch Phosgenisierung von Diaminen gewonnen werden, zum Beispiel Tetramethylendiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat. Sinne Isophorondiisocyanat, tris(6erfindungsgemäßen Insbesondere können im Dicyclohexylmethandiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat Isocyanatohexyl)isocyanurat, (HDI), HDI-Biuret und/oder HDI-Trimer eingesetzt werden.

Als Isocyanat-Komponente in den erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Gießharze können außer den mehrfunktionellen Isocyanat-Verbindungen an sich auch Prepolymere eingesetzt

- 8 -

werden. Unter Prepolymeren werden hier die Addukte mehrfunktioneller Isocyanate an mehrfunktionelle Alkohole, etwa die Umsetzungsprodukte eines der vorgenannten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate mit Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit verstanden. Auch Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Polyetherpolyolen, zum Beispiel Polyetherpolyolen auf Basis Polyethylenoxid oder auf Basis Polypropylenoxid können als Prepolymere verwendet werden. Ebenso geeignet sind Prepolymere, deren Polyolkomponente aus Bausteinen auf oleochemischer Basis besteht. So sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von hydroxygruppenhaltigen Triglyceriden wie Rizinusöl oder die Ringöffnungprodukte epoxidierter Triglyceride mit ein- oder mehrwertigen Alkholen brauchbar. Hierbei sind insbesondere die Ringöffnungsprodukte von Sojaöl, Rüböl, Leinöl, Baumwollsaatöl und/oder Sonnenblumenöl zu erwähnen. Gleichermaßen geeignet zur Herstellung von Prepolymeren sind auch die erfindungsgemäßen Polyole. Aber auch cyclische Prepolymere aus Diisocyanaten sind brauchbar, z.B. Isocyanurate. Insbesondere werden solche Polyurethanprepolymere eingesetzt, die im Mittel zwei oder mehr Isocyanatgruppen pro Molekül tragen, wie beispielsweise Isocyanurate, aber auch Addukte von aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten an Diole und/oder Triole sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Die Zweikomponenten-Gießharze und Beschichtungsmassen können weiterhin verschiedene Hilfsstoffe enthalten, die vorzugsweise dem Polyol zugemischt werden. Verwendet werden können hier zum Beispiel Füllstoffe. Als Füllstoffe geeignet sind gegenüber Isocyanaten nicht reaktive, anorganische Verbindungen wie zum Beispiel Kreide oder Gips, gefällte Kieselsäuren, Bentonite, gemahlene Mineralien sowie andere, dem auf dem Arbeitsgebiet tätigen Fachmann bekannte anorganische Füllstoffe wie beispielsweise anorganische Fasern. Weiterhin können auch organische Füllstoffe und Fasern verwendet werden, insbesondere Faserkurzschnitte und anderes. Bevorzugt sind Füllstoffe, die den Gießharzen Thixotropie verleihen. Eine besondere Bedeutung kann der Zugabe von Zeolith als Trocknungsmittel zukommen. Hierdurch können besonders homogene, blasenfreie Materialien erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Zweikomponenten-Gießharze bzw. Beschichtungsmassen können weiterhin Beschleuniger enthalten. Geeignet sind zum Beispiel tertiäre Basen wie Bis-(N,N-dimethylamino)-diethylether, Dimethylaminocyclohexan, N,N-Dimethyl-benzylamin, N-Methylmorpholin sowie die Umsetzungsprodukte von Dialkyl-(ß-hydroxyethyl)-amin mit Monoisocyanaten und Veresterungsprodukte von Dialkyl-(ß-hydroxyethyl)-amin und Dicarbonsäuren. Ein weiterer wichtiger Beschleuniger ist das 1,4-Diamino-bicyclo-(2.2.2)-octan. Ferner können nichtbasische Substanzen als Beschleuniger verwendet werden. Hier seien Metallverbindungen genannt, beispielsweise Eisenpentacarbonyl, Nickeltetra-carbonyl, Eisenacetylacetonat sowie Zinn-(II)-(2-ethylhexoat), Dibutylzinndilaurat oder Molybdänglykolat.

Außer den genannten Verbindungen können die Gießharze bzw. Beschichtungsmassen noch weitere Hilfsstoffe enthalten. Zu erwähnen sind hier Lösungsmittel. Geeignet sind Lösungsmittel, die ihrerseits nicht mit Isocyanatgruppen reagieren, wie zum Beispiel halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone, aromatische Kohlenwasserstoffe und andere. Weiterhin können Weichmacher, Flammschutzmittel, Verzögerer, Farbstoffe, Stabi-lisatoren und Alterungsschutzmittel, wie sie in entsprechenden Gießharzen bekannt sind, miteingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyole können durch andere Polyole in einem Ausmaß von bis zu 80 % ersetzt werden. Bevorzugt werden sie jedoch unvermischt eingesetzt.

Die Isocyanat-Gießharze bzw. Beschichtungsmassen werden bis zu ihrer Anwendung zweikomponentig gelagert, daß heißt bis zu diesem Zeitpunkt werden Polyol und Isocyanatverbindung getrennt aufbewahrt. Zur Anwendung werden diese beiden Verbindungen miteinander vermischt und das Gemisch auf die zu beschichtenden Substrate aufgetragen. Bezüglich des Mischungsverhältnisses und von Maßnahmen zur Beeinflussung der Topfzeit sei auf das allgemeine Fachwissen des Fachmanns verwiesen. Dies ist beispielsweise in der Monographie von Saunders und Frisch "Polyurethanes, Chemistry and

- 10 -

Technology", Band XVI der Serie High Polymers "Interscience Publishers" New York - London, Teil I (1962) und Teil II (1964) dokumentiert. Um das richtige Mischungsverhältnis zu finden, wird der Fachmann im allgemeinen eine Äquivalenz an Isocyanat und OH-Gruppen anstreben. Dazu kann in Vorversuchen die OH-Zahl der Alkoholgemische und die Isocyanatzahl der Isocyanatverbindungen bestimmt werden, aus denen sich dann die Anzahl der Mole reaktiver Gruppen pro Gramm errechnen läßt. Besonders geeignete erfindungsgemäße Polyole weisen OH-Zahlen zwischen 120 und 500, vorzugsweise zwischen 150 und 380 auf. Je nach chemischer Struktur sind jedoch auch Verbindungen mit geringerer oder höherer OH-Zahl, etwa mit OH-Zahlen zwischen 60 und 120 oder zwischen 240 und 700 geeignet, sofern ihre Funktionalität nicht weniger als zwei OH-Gruppen pro Molekül beträgt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Gießharze bzw. Beschichtungsmassen sind gegenüber Feuchtigkeit und sogar gegenüber Wasser weitgehend inert. So ist es möglich, sie für feuchte Untergründe aus z.B. Holz oder Textilien zu verwenden. Darüber hinaus sind sie zusätzlich beständig gegen aggressive Medien wie Salzlösungen, anorganische oder organische Säuren - z.B. Essigsäure -, Laugen, organische Lösungsmittel und Esteröle auf organischer Basis, z.B. synthetische Ester wie Rapsölmethylester und Schmierstoffester. Daher eignen sich die Harze und die Massen zur Verwendung in der chemischen Industrie, in der Elektro- und Mineralöl-Industrie und z.B. in Bädern, beim Modellbau sowie bei Fassaden, insbesondere bei der Betonsanierung und Lackierung sowie zum Korrosionsschutz. Es können zähharte, schlagfeste, flexible Beschichtungen hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßem Polyurethane in Verbundwerkstoffen und/oder Blends, wobei als Blends homogene, mikrooder auch makroseparierte Mischungen mit anderen Kunststoffen zu verstehen sind. Hierzu können die Polyurethane in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen mit einer oder mehreren zusätzlichen Komponenten zusammen zu einem Werkstoff mit verbesserten und/oder neuen Eigenschaften verarbeitet werden. Im Gegensatz zu den Füllstoffen, die hauptsächlich kostensenkende Funktion besitzen, übernehmen die im Folgenden

angesprochenen Zusätze eine funktionelle, hauptsächlich mit einer Verbesserung der physikalischen Materialeigenschaften verbundene Aufgabe im Material.

Zur Herstellung von Verbundwerkstoffen werden die erfindungsgemäßen Polyurethane beispielsweise mit natürlichen oder synthetischen Fasern, Faserkurzschnitten, Geweben oder dergleichen zusammen verarbeitet. Geeignete Materialien sind z.B. die natürlichen Fasern wie Seide, Baumwolle, Wolle, Jute, Hanf, Flachs, Sisal, Stroh oder dergleichen, ebenso geeignet sind jedoch die Sekundärprodukte dieser Fasern in ihrer bearbeiteten Form, beispielsweise als Gewebe. Die Fasern können sowohl in unbehandelter als auch in behandelter Form in die erfindungsgemäßen Polyurethane eingarbeitet werden. Als geeignete Mittel zur Oberflächenbehandlung haben sich beispielsweise die Schlichten auf Siloxanbasis oder auf Polyesterbasis erwiesen, wie sie dem Fachmann für solche Oberflächenbehandlungen bekannt sind. Die so entstehenden Verbundwerkstoffe verfügen in vielen Fällen über eine hervorragende Stabilität, Reißfestigkeit, Abriebfestigkeit und Zähigkeit, wie sie für viele Anwendungen in hydrolysegefährdeten Bereichen gefordert wird.

Neben den natürlichen Fasern können auch Fasern synthetischer Natur, wie beispielsweise Polyamide, Polyester, Polyether oder Carbon aber auch anorganische Fasern, wie beispielsweise Glasfasern und Glasfasermatten, eingarbeitet werden.

Die Erfindung wird anhand von nachfolgenden Beispielen im einzelnen erläutert:

- 12 -

Beispiele

Zum Vergleich der Eigenschaften der auf erfindungsgemäßen Polyolen basierenden Polyurethanen und solchen, wie sie dem bekannten Stand der Technik entsprechen, wurden mit den folgenden Polyolen Vergleichsversuche durchgeführt.

Erfindungsgemäß:

Polyol E1: Polyester-/ether, OHZ 390 (Sojafettsäuremethylesterepoxid / TMP)

Vergleichsbeispiele:

Polyol V1: Polyether, OHZ 530 (TMP x PO)

Polyol V2: Polyether, OHZ 390 (TMP x PO)

Polyol V3: Polyester-/ether, OHZ 310 (Ölsäuremethylesterepoxid / TMP)

Polyol V4: Polyester, OHZ 160 (Rizinusöl)

Beispiele der Hydrolysebeständigkeit

Wasseraufnahme von PUR Prüfkörpern (hergestellt durch äquimolare Vernetzung der obengenannten Polyole mit Polymer MDI, 31 % NCO und Zusatz von 5 Gew.-% Molekularsiebpaste zwecks Bindung des Restwassers in den Polyolen) in Gew.-% nach Lagerung in deionisiertem Wasser bei 80 °C.

Tabelle 1

	1 d	3d	7d	14d	28d	60d	90d	180d	365d
Polyol E1	1,4	1,8	2,1	2,2	2,3	2,4	2,4	2,4	2,4
Polyol V1	2,1	2,7	3,1	3,4	3,4	3,9	3,9	4,1	4,6
Polyol V2	3,4	5,6	7,2	7,4	7,6	8,4	8,8	8,7	8,7
Polyol V3	2,1	2,7	2,9	3,1	3,4	3,9	4,3	5,4	6,7
Polyol V4	1,3	2,2	2,8	3,3	4,1	6,1	16,7	z	
Polyol V3: 30 %	1,5	2,4	2,5	2,7	2,8	3,2	3,4	14	80
Polyol V4: 70 %									

z = zerstört

Vergleich der Glasübergangstemperaturen (DIN 53445):

Glasübergangstemperaturen von Polyurethanprüfkörpern (hergestellt durch äquimolare Vernetzung der obengenannten Polyole mit Polymer MDI, 31 % NCO und Zusatz von 5 % Molekularsiebpaste zwecks Bindung des Restwassers in den Polyolen):

Glasübergangstemperatur in °C		
138		
90		
136		
100		

- 14 -

Aussehen nach dem Aushärten:

Aussehen von Polyurethanprüfkörpern (Herstellung s.o.) bei Aushärtung von 10 g Reaktionsmasse (Ø 80 mm) bei 30 °C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit:

Erfindungsgemäß:

Polyol E1: schaumfreie Gießmasse, 2 mm Schichtdicke

Vergleichsbeispiele:

Polyol V1: Schaum, 3 - 9 mm Schichtdicke

Polyol V2: Schaum, 3 - 9 mm Schichtdicke

Polyol V3: schaumfreie Gießmasse, 2 mm Schichtdicke

Polyol V4: schaumfreie Gießmasse, 2 mm Schichtdicke

Die Beispiele zeigen, daß durch Verwendung der erfindungsgemäßen Ringöffnungsprodukte mit Alkoholen als Polyolkomponente beispielsweise PUR-Gießharze hergestellt werden können, die, im Gegensatz zu auf Ethylen- oder Propylenoxidderivaten basierenden Polyurethanen, an der feuchten Luft blasenfrei aushärten.

Während diese Anforderung zwar von vergleichbaren, auf einfach ungesättigten Fettsäuren basierenden Polyurethanen ebenfalls erfüllt wird (Polyole V3 und V4), zeigt die Untersuchung der Hydrolysebeständigkeit jedoch eindeutig die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Gießharze.

Patentansprüche

- 1. Verwendung von Ringöffnungsprodukten epoxidierter Fettsäureester, erhältlich aus Fettsäuren und/oder Fettsäuregemischen mit 16 bis 20 C-Atomen und monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, wobei der Anteil zwei oder mehrfach ungesättigter Fettsäuren insgesamt mindestens etwa 40 Gew.-% und der Anteil einfach ungesättigter Fettsäuren durchschnittlich weniger als 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtgehalt an Fettsäuren, beträgt, mit mindestens trifunktionellen Alkoholen, zur Herstellung von Polyurethanen.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Fettsäureester Fettsäuregemische, deren Anteil an zwei oder mehrfach ungesättigen Fettsäuren insgesamt 40 bis 85, insbesondere 50 bis 76 Gew.-% beträgt, eingesetzt werden.
- 3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische von Ringöffnungsprodukten epoxidierter Fettsäureester, wie sie durch Umesterung von natürlichen Triglyceriden wie Sojaöl, Leinöl, Baumwollsaatöl und Sonnenblumenöl mit monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und anschließender Ringöffnung erhältlich sind, eingesetzt werden.
- 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ringöffnung Polyole mit einer Funktionalität von 3 bis 8, insbesondere 3 bis 6 eingesetzt werden.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ringöffnung Trimethylolpropan, Glycerin, Trimethylolethan, Pentaerythrit und/oder Sorbit verwendet werden.

- 16 -

- 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Isocyanat-Komponente um aromatische Diisocyanate vorzugsweise um Diphenylmethandiisocyanat und insbesondere technisches Diphenylmethandiisocyanat der Funktionalität größer als 2, oder Toluylendiisocyanat handelt.
- 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Isocyanat-Komponente um Isophorondiisocyanat, tris(6-Isocyanatohexyl)isocyanurat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), HDI-Biuret und/oder HDI-Trimer handelt.
- 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Isocyanat-Komponente um Polyurethanprepolymere mit im Mittel 2 oder mehr Isocyanatgruppen pro Molekül handelt, z.B. um ein Isocyanurat, insbesondere um Addukte von aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten an Diole und/oder Triole.
- 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß das Gießharz bzw. die Beschichtungsmasse mindestens eine der Komponenten: Beschleuniger, Stabilisatoren, gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktive Lösungsmittel und/oder Verzögerer enthält.
- 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gießharz bzw. die Beschichtungsmasse übliche Füllstoffe wie zum Beispiel Kreide, Gips, gefällte Kieselsäuren, organische oder anorganische Fasern oder Zeolith enthält.
- 11. Verwendung der Polyurethanmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in Verbundwerkstoffen oder Blends.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In' utional Application No PCT/EP 96/05337

A. CLASS IPC 6	IFICATION OF SUBJECT MATTER CO8G18/36	
A crossing	to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
	S SEARCHED	
Minimum (documentation searched (classification system followed by classification symbols) COSG	
Documenta	ation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields so	arched
Electronic	data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 41 28 649 A (HENKEL) 4 March 1993 see page 2, line 35 - page 4, line 55; claims 1,6,8,9; example 5	1
х	WO 92 11251 A (HENKEL) 9 July 1992 see page 2, line 12 - page 4, line 7; claims 1-4,10,14	1
X	EP 0 260 499 A (HENKEL) 23 March 1988 see page 3, line 18 - page 4, line 41; claims 1-20	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
X	WO 94 21702 A (HENKEL) 29 September 1994 see page 3, line 14 - page 8, line 15; claims 1-4 & DE 43 08 097 A cited in the application	
	urther documents are listed in the continuation of box C. X Patent family members are listed	in annex.
-A docu	categories of cited documents: "T" later document published after the information or priority date and not in conflict we cited to understand the principle or to defend to be of particular relevance invention.	tin the application but
'E' carlo	er document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the	claimed invention
'I.' docu	ment which may throw doubts on priority claim(s) or involve an inventive step when the d	ocument is taken alone
O' docu	tion or other special reason (as specified) ament referring to an oral disclosure, use, exhibition or ament referring to an oral disclosure, use, exhibition or are such combination being obvious	nore other such docu-
'P' docu	r than the priority date claimed in the art. when published prior to the international filing date but than the priority date claimed than the priority date claimed than the priority date claimed	t family
Date of the	the actual completion of the international search Date of mailing of the international search 2 9. 04	earch report , 97
	4 April 1997	
Name an	d mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	
	NL - 7280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Bourgonje, A	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

fr ational Application No PCT/EP 96/05337

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4128649 A	04-03-93	AU 660486 B AU 2437592 A BR 9206415 A CA 2116536 A DE 59205777 D WO 9305008 A EP 0600958 A ES 2085030 T JP 6510053 T	29-06-95 05-04-93 13-06-95 18-03-93 25-04-96 18-03-93 15-06-94 16-05-96 10-11-94
WO 9211251 A	09-07-92	DE 4041119 A	25-06-92
EP 260499 A	23-03-88	DE 3630422 A JP 63069817 A	10-03-88 29-03-88
WO 9421702 A	29-09-94	DE 4308097 A EP 0689556 A JP 8507809 T	22-09-94 03-01-96 20-08-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PUT/EP 96/05337

A. KLASS IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08G18/36		
Nach der fi	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	lassifikation und der IPK	
	ERCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 6	rter Mindestprüßsloff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb COBG	ole)	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen, si	oweit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während d	ler internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angal	ge der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 41 28 649 A (HENKEL) 4.März 19 siehe Seite 2, Zeile 35 - Seite 4 55; Ansprüche 1,6,8,9; Beispiel 5	I, Zeile	1 .
X	WO 92 11251 A (HENKEL) 9.Juli 199 siehe Seite 2, Zeile 12 - Seite 4 7; Ansprüche 1-4,10,14	02 I, Zeile	1
X	EP 0 260 499 A (HENKEL) 23.März 1 siehe Seite 3, Zeile 18 - Seite 4 41; Ansprüche 1-20	1988 I, Zeile	1 1
X	WO 94 21702 A (HENKEL) 29.Septemb siehe Seite 3, Zeile 14 - Seite 8 15; Ansprüche 1-4 & DE 43 08 097 A in der Anmeldung erwähnt	per 1994 B, Zeile	1
	itere Veröffentlichungen und der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröft aber i "E" älteres Anme "L" Veröft schen ander	Tentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- ner zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer nen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach den oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern ni Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theone angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeikam allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeixer Theoritentlichung von besonderer Bedeixer Veröffentlichung von besonderer Bedeixer Veröffentlichung von besonderer Bedeixer Bedei	it worden ist und mit der ur zumVerständnis des der oder der ihr zugrundeltegenden ihung: die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf chtet werden inung: die beanspruchte Erfindung
O. Actour	oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt) Tentlichung, die zich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Tentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung mi Veröffentlichungen dieser Kategone in diese Verbindung für einen Fachmann & Veröffentlichung, die Mitglied derselb	ceit berühend beträchket t einer oder mehreren anderen i Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche 4. April 1997	Absendedatum des internationalen Re	
	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
•	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bourgonje, A	

1

'INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir stionales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05337

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4128649 A	04-03-93	AU 660486 B AU 2437592 A BR 9206415 A CA 2116536 A DE 59205777 D WO 9305008 A EP 0600958 A ES 2085030 T JP 6510053 T	29-06-95 05-04-93 13-06-95 18-03-93 25-04-96 18-03-93 15-06-94 16-05-96 10-11-94
WO 9211251 A	09-07-92	DE 4041119 A	25-06-92
EP 260499 A	23-03-88	DE 3630422 A JP 63069817 A	10-03-88 29-03-88
WO 9421702 A	29-09-94	DE 4308097 A EP 0689556 A JP 8507809 T	22-09-94 03-01-96 20-08-96

A25 G02 HENKEL KGAA 97-364760/34

95.12.11 95DE-1046116 (97.06.12) C08G 18/58, B32B 27/40, C08L 75/04, H01B 3/18, C09D 175/04, C08G 18/10

in water-resistant polyurethane production, giving product with Use of ring-opening products of epoxidised fatty acids with poly:ol good long-term resistance to hydrolysis and negligible increase in water absorption

C97-117079

GRUETZMACHER R, HEIDBREDER A, BEUER B, **DOEBRICH P** Addnl. Data:

The use of ring-opening products (I) of epoxidised fatty acid esters (II) monofunctional 1-8 C alcohols. The fatty acids contain < 40 wt.% diwith at least trifunctional alcohols in polyurethane production is claimed. (II) are obtained from 16-20 C fatty acid(s) and

and poly-unsaturated fatty acids and an average of < 35 wt.% mono-

The polyurethane compositions are used as casting resin, coating

composition or in composites or blends (all claimed). They are also useful for foam and mouldings. They can be used for coating damp

USE

unsaturated fatty acids.

A(5-G3, 12-B1K) G(2-A2H)

*DÉ 19546116-A1 HENK 95.12.11

especially for restoring cement concrete and lacquering, for corrosion substrates, e.g. wood and textiles, in the chemical, electrical and mineral oil industries, in baths, for model making, for facades, protection and in blends and fibre-reinforced composites

ADVANTAGE

hydrolysis and negligible water absorption after an initial phase. They give tough hard, flexible coatings with good impact strength. The composites often have excellent stability, tensile strength, abrasion The polyurethanes have excellent long-term resistance to resistance and toughness.

PREFERRED POLYOL

sunflower seed oil with monofunctional 1-8 C alcohols, followed by poly-unsaturated fatty acids. (I) are obtained by ester exchange of The fatty acids contains 40-85, especially 50-76 wt.% di- and natural triglycerides, e.g. soy oil, linseed oil, cottonseed oil and ring opening.

Polyols with a functionality of 3-8, especially 3-6, more especially

DE 19546116-A+